

論文内容要旨

氏 名	司 偉 麗	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	Development of New Fullerene Functionalization (新規フラーレン官能基化反応の開発)		

論文目次

Introduction

Chapter 1. Mn Powder-Promoted Highly Efficient Fullerene Carbocycloaddition at Room Temperature

Chapter 2. Cu-Catalyzed C-H Amination of Hydrofullerenes Leading to 1,4-Difunctionalized

Fullerenes

Chapter 3. NBS-Promoted Oxidation of Fullerene Monoradicals Leading to Regioselective

1,4-Difunctional Fullerenes

Acknowledgement

論文内容要旨

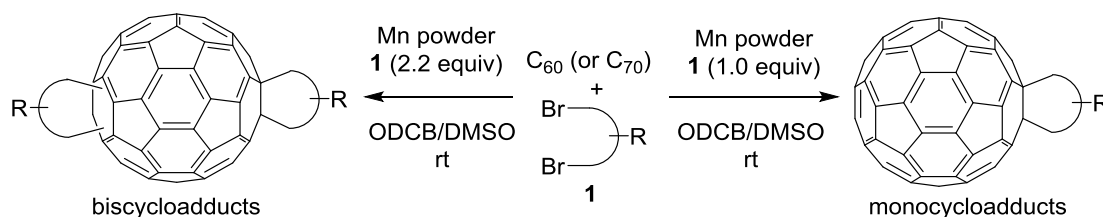
Introduction

Functional fullerenes have been used broadly as excellent n-type semiconductors in solution processable organic electronics, especially as the unique electron acceptors for organic photovoltaics (OPVs) due to their significant increase in solubility while preserving certain electronic and optical properties of pristine fullerenes. To achieve low-cost OPVs, synthesis of OPV materials in a simple, practical process with a high production yield is one of the important strategies. Numerous efforts have been made to develop new fullerene functionalization. In comparison with the traditional methods, such as nucleophilic addition of organometallic reagents, cycloaddition, and addition of free radicals, the transition-metal-promoted fullerene functionalization has been proved to exhibit high efficiency and selectivity under mild reaction conditions as well as a high compatibility with a wide range of

functional groups. In this context, I have developed novel Mn-mediated highly efficient fullerene cycloaddition, Cu-catalyzed selective C-H monoamination of hydrofullerenes, and NBS-promoted oxidation of a fullerene monoradical for selective synthesis of 1,4-bisadducts.

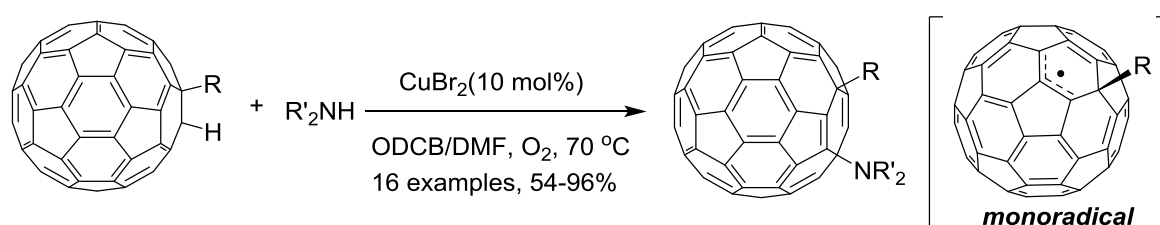
1. Mn Powder-Promoted Highly Efficient Fullerene Carbocycloaddition at Room Temperature¹

Discovery of an efficient, practical, and flexible synthetic method to produce various important electron acceptors for low-cost organic photovoltaics is highly desirable. Although the most commonly used acceptor materials, such as PC₆₁BM, PC₇₁BM, IC₆₀BA, bisPC₆₁BM are commercially available, they are still very expensive mainly due to their low production yields and limited synthetic methods. I have developed an unprecedented, highly efficient, and practical Mn powder-promoted fullerene carbocyclization for the synthesis of various mono- and biscycloadducts in good to high yields. Notably, the standard OPV acceptors, PCBMs, have been obtained in higher than 95% yields, which cannot be achieved under the previously reported methods.



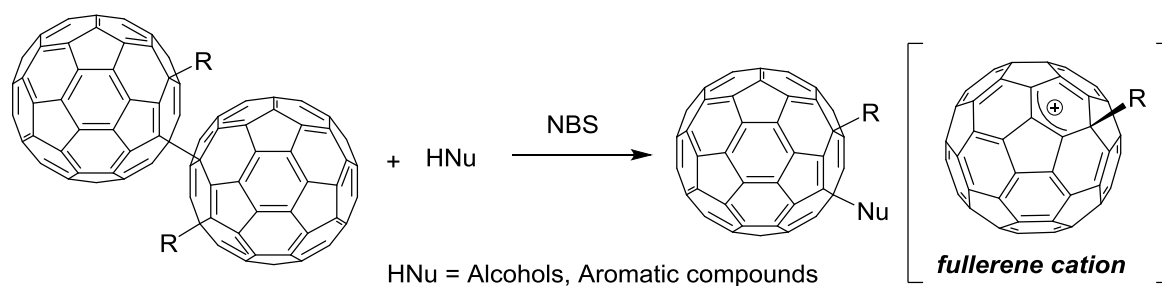
2. Cu-Catalyzed C-H Amination of Hydrofullerenes Leading to 1,4-Difunctionalized Fullerenes²

A novel and highly efficient Cu-catalyzed C-H amination of the monofunctionalized hydrofullerenes for the synthesis of 1,4-difunctional fullerenes has been reported. A new series of 1,4-fullerene derivatives having various monoamine addends were synthesized in good to high yields under mild reaction conditions. The experimental results indicated that the present reaction proceeds through the formation of a fullerene monoradical by an amine followed by coupling with an amine radical generated by a CuBr₂ catalyst under an oxygen atmosphere.



3. NBS-Promoted Oxidation of Fullerene Monoradicals Leading to Regioselective 1,4-Difunctional Fullerenes³

Fullerene monoradical has become a useful intermediate for the selective functionalization of fullerenes, which exhibits versatile activity for the synthesis of various novel functional fullerenes through the oxidation to a fullerene cation or direct coupling with other radicals, while its potential reactivity is still less explored. I have demonstrated that NBS is able to promote the oxidation of fullerene monoradicals to form 1,4-difunctional fullerenes. The singly bonded fullerene dimers were used as fullerene monoradical precursors, which produced various 1,4-fullerenes with a wide range of functional groups in good to high yields with high regioselectivity in terms of cosolvents and nucleophiles.



1. Si, W.; Zhang, X.; Lu, S.; Yasuda, Y.; Asao, N.; Han, L.; Yamamoto, Y.; Jin, T. 2014, submitted.
2. Si, W.; Lu, S.; Bao, M.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *Org. Lett.* 2014, 16, 620–623.
3. Si, W.; Lu, S.; Bao, M.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *Chem. Commun.* 2014, 50, 15730–15732.

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、フラーレンのラジカル種を巧みに利用した、高効率かつ高選択的官能基化フラーレンの新規合成法の開発を目的とする。官能基化フラーレンは、元のフラーレンに比べて有機溶媒に対する溶解度を向上させつつ、LUMO エネルギー準位、分子配列、表面エネルギーなどの制御が可能であることから、有機薄膜太陽電池の唯一の電子アクセプタ材料として用いられている。従って、様々な官能基をフラーレンの望みの位置に選択的かつ効率的に導入する化学的修飾方法の開発は基礎研究と応用研究の視点から重要な課題である。

第一章では、マンガンを粉末を用いた[60]フラーレンと様々な活性ジブロミドの反応により、様々なフラーレンのモノおよびビス環化付加体が高収率かつ高選択的に得られることを見出した。本官能基化反応は、マンガן試薬に添加剤として極性溶媒である DMSO を少量加えることにより、環化付加反応が室温で速やかに進行し、様々な環サイズを有する環化付加体が効率的に得られた。特に、現在有機薄膜太陽電池の標準アクセプタとして用いられる PCBM、ICBA、bisPCBM などが極めて高収率で得られ、今後の薄膜太陽電池の実用化に低コストで素材を提供することが可能になる。この結果は現在論文作成中である。

第二章では、臭化銅触媒と極性混合溶媒として DMF を酸素雰囲気下で用いると、モノ置換フラーレンと様々なアミンが効率的に反応し、モノアミノ化 1,4-二置換フラーレン誘導体を高選択的に与えることを見出した。また、本反応は同一空間で形成したフラーレンモノラジカルと銅触媒により生成したアミンラジカル種のカップリングにより進行していることを明らかにした。この結果は高く評価され、アメリカの化学専門誌 Organic Letters に発表された。

第三章では、フラーレンモノラジカルが *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) により酸化され、フラーレンモノカチオンを形成し、様々な求核剤との反応により種々の 1,4-二置換フラーレン付加体を効率的に与えることを見出した。本研究では、フラーレンモノラジカルが穏和な条件下で NBS により容易にカチオンに酸化されることを初めて明らかにした。この結果は高く評価され、英国の化学専門誌 Chemical Communications に発表された。

本博士論文の結果は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。従って、司偉麗の提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。